

Ski, and process for the production thereof

Patent number: DE3808780
Publication date: 1989-10-05
Inventor: SPAUN RUEDIGER DIPL ING (AT); SCHMID JOHANN
ING (AT)
Applicant: LENTIA GMBH (DE)
Classification:
- **international:** A63C5/14
- **european:** A63C5/12
Application number: DE19883808780 19880316
Priority number(s): DE19883808780 19880316

Abstract of DE3808780

A ski produced by: a) warming a piece, in approximately ski length, ski width and maximum ski height, cut from a thermoformable, rigid foam slab having a density of greater than 100 kg/m³ and containing urethane and/or isocyanurate groups, to a temperature of about 150-190°C, b) pressing the piece in a cold or warm mould to give a double-wedge-shaped ski core, c) laying a polyethylene running surface (base), a prepreg, the double-wedge-shaped ski core, a prepreg and a top layer of metal, plastic and optionally further decorative layers in a ski mould, and hot-pressing the ski.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 38 08 780 C 2

51 Int. Cl.⁸:
A63 C 5/14

21 Aktenzeichen: P 38 08 780.4-15
22 Anmeldetag: 16. 3. 88
43 Offenlegungstag: 5. 10. 89
46 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 7. 12. 95

DE 38 08 780 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
PCD Petrochemie Danubia Deutschland GmbH,
81925 München, DE

72 Erfinder:
Spaun, Rüdiger, Dipl.-Ing., Linz, AT; Schmid,
Johann, Ing., Ohlsdorf, AT

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 36 36 645 A1
DE 31 41 194 A1
DE-OS 20 27 370
DE-GM 18 40 349
CH 6 57 058 A5

54 Verfahren zur Herstellung eines Ski und Ski hergestellt nach diesem Verfahren

DE 38 08 780 C 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Ski und einen Ski hergestellt nach diesem Verfahren.

Bei der Herstellung von Ski mit geschäumtem Kern werden im wesentlichen zwei Verfahren verwendet: die Kernschäumung und das Injektionsverfahren.

Bei der Kernschäumung wird der Kern in der gewünschten Form vorgeschäumt, wobei vor der Weiterverarbeitung das an der Oberfläche verbleibende Trennmittel aus der Schaumform abgeschliffen werden muß. Ein solcher Ski ist beispielsweise aus der DE-OS 20 27 370 bekannt. Bei der Injektionskernherstellung werden faserverstärkte Lamine in eine Form eingelegt und die den Kern bildenden PUR-Schaumkomponenten in den Zwischenraum injiziert, wobei der Kern in situ gebildet wird. Beide Verfahren haben den Nachteil, daß die Dichteverteilung über die gesamte Skilänge etwa gleich ist. Am Skiende und an der Skispitze, wo einerseits der Ski am dünnsten, andererseits aber die mechanische Beanspruchung am höchsten ist, wäre jedoch eine wesentlich höhere Schaudmichte vorteilhaft. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahren besteht darin, daß die Lamine vor dem Verpressen abgeschliffen werden müssen um eine ausreichende Haftung am Schaumkern zu erreichen. Durch das Schleifen der Lamine gehen aber wertvolle mechanische Eigenschaften und Material verloren. In vielen Fällen muß zusätzlich ein Haftvermittler verwendet werden.

Diese Nachteile können dadurch behoben werden, daß man aus einem warmverformbaren harten Urethan- und/oder Isocyanatgruppen enthaltenden Schaumstoffstück durch Erwärmen und Umformen einen Ski kern herstellt und diesen beidseitig mit Prepregs, auf der Unterseite zusätzlich mit einer Polyethylenauflage, auf der Oberseite zusätzlich mit einer Deckschicht aus Metall oder Kunststoff oder gegebenenfalls weiteren Dekorschichten in einer Skiform heiß verpreßt.

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zur Herstellung eines Ski, bestehend aus einem doppelkeilförmigen Kern aus einem Urethan- und/oder Isocyanatgruppen enthaltenden Schaumstoff und mindestens zwei darüber und darunterliegenden Schichten, wie einen Ober- und einem Untergurt aus mit Verstärkungsfasern verstärktem Kunststoff, sowie einem Deck- und Laufbelag. Der Ski verpreßt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, daß zunächst für den Kern ein warmverformbarer Schaumstoffblock, dessen Abmessungen etwa der Skilänge, der Skibreite und der maximalen Skihöhe entsprechen, auf eine Temperatur von 150–190°C erwärmt wird, daß dieser Schaumstoffblock in einer kalten oder etwa 30°C temperierten Form, deren Hohlraum der fertigen Skiform entspricht, zu dem doppelkeilförmigen Skikern verpreßt wird, wobei die für den Oberrurt vorgesehenen Verstärkungsfasern in unausgehärtetem Zustand als Prepreg in die Skiform eingelegt werden.

Warmverformbare, harte Urethan- und/oder Isocyanatgruppen enthaltende Schaumstoffe sind beispielsweise aus der DE-OS 26 07 380 und EP-A-0 239 906 bekannt. Als Ausgangsverbindungen für solche Schaumstoffe dienen aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate oder Mischungen davon. Geeignete Isocyanate sind beispielsweise 1,4-Tetramethyldiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobuten-1,7-diisocyanat, Phenylendiisocyanat,

Toluylendiisocyanat, Diphenylethandiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat oder modifizierte Isocyanate, die Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Isocyanatgruppen, Harnstoffgruppen, Allophanatgruppen oder Biuretrgruppen aufweisen. Vorzugsweise werden leicht zugängliche Isocyanate, wie 2,4- und/oder 2,6-Toluyldiisocyanat, 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, sowie von diesen abgeleitete modifizierte Isocyanate verwendet.

Als weitere Ausgangsverbindungen werden Gemische aus mindestens zwei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyethern und Polyestern mit einem Molekulargewicht von 400–10 000 verwendet. Bevorzugt sind Gemische mit einer OH-Zahl von mindestens 400. Auch diese Ausgangsverbindungen sind an sich bekannt.

Als Treibmittel werden üblicherweise Wasser und/oder leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid oder Trichlormonofluormethan eingesetzt.

Als Katalysatoren für die Polyadditionsreaktion können alle üblichen Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise Organometallverbindungen, wie Zinnkloanoat, Dimethylzinnlaureat, Dibutylzinnlaureat, Dibutylzinnacetat, Bleioleat, Vanadiumpentoxide oder Mischungen davon, tertiäre Amine wie Triethylendiamin, Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Ethylpiperidin, Tetramethyltetramethylendiamin oder Mischungen davon.

Der Polyurethanschaum kann übliche Zusätze wie Kettenverlängerungs- und/oder Vernetzungsmittel, Reaktionsverzögerer wie sauer reagierende Stoffe, wie H₂PO₄, oberflächenaktive Stoffe, wie Emulgatoren und Schaumstabilisatoren, Farbstoffe und Füllstoffe usw. enthalten.

Der Schaumstoff wird nach einem an sich bekannten Verfahren, beispielsweise dem Einstufenverfahren, dem Prepolymerv Verfahren oder dem Semiprepolymerv Verfahren hergestellt und anschließend weiterverarbeitet.

Als Prepregs werden mit duroplastischen Harzen, vorzugsweise mit Epoxiharzen getränkte Rovings, Gewebe, Gelege, Gewirke und Vliese aus Verstärkungsfasern wie Glas-, Kohlenstoff-, Aramidfasern und/oder anderen organischen oder anorganischen oder metallischen Fasern eingesetzt, wobei glasfaserverstärkte Prepregs bevorzugt sind.

Zur Herstellung des Ski wird ein Stück eines oben beschriebenen Schaumstoffes in etwa Skilänge, Skibreite und maximaler Skihöhe geschnitten, auf etwa 150–190°C, vorzugsweise 160–185°C erwärmt und anschließend sofort in einer kalten oder nur auf etwa 20–50°C leicht temperierten Skikernform verpreßt. Dabei stellt sich im Bereich der dünneren Wandstärke, beispielsweise bei der Skischaufel und am Skiende eine wesentlich höhere Dichte und somit höhere Steifigkeit ein. Gegenüber der ursprünglichen Dichte des Schaumstoffes wird die Dichte in diesen Bereichen um etwa 200–300% erhöht. Im Bereich der Skibindung erfolgt nur eine geringfügige Erhöhung der Dichte um etwa 25–50%. Anschließend werden alle zur Herstellung eines Ski nötigen Bestandteile, das sind Polyethylenauflage, Prepreg, der obige Urethan- und/oder Isocyanatgruppen enthaltende Schaumstoff und Deckschicht aus Metall, Kunststoff und gegebenenfalls weitere Dekorschichten der Reihe nach in eine Skiform gelegt und in bekannter Weise heiß verpreßt. Es ist auch möglich, daß Prepreg und Deckschicht bereits miteinander verbunden sind. Der Skikern kann gegebenenfalls zusätzlich

allseitig mit einem Prepreg ummantelt werden, was dem Ski höhere Torsionssteifigkeit verleiht. Insgesamt wird einerseits die Verbindung des Kerns mit beiden Prepregs, andererseits die Verbindung der Prepregs mit Polyethylenauflage bzw. Deckvlucht in einem Arbeitsgang ohne Verwendung zusätzlicher Haftvermittler hergestellt, wobei gleichzeitig das Prepreg ausgehärtet wird. Ein Anschleifen wie beim Verpressen von Laminaten ist bei der Anwendung von Prepregs nicht notwendig. Da die Verstärkungsfasern im Prepreg unbeschädigt vorliegen, werden bessere mechanische Eigenschaften als mit einem vergleichbaren Laminat erzielt, ein Prepreg kann daher für die Erzielung gleicher Eigenschaften niedrigere Faseranteile als ein entsprechendes Laminat aufweisen.

Je nach verwendetem Harz im Prepreg betragen die Preßtemperaturen etwa zwischen 80–130°C. Die Preßzeiten betragen etwa 5–20 min, der Preßdruck kann zwischen 4 und 10 bar, vorzugsweise 5–7 bar liegen, wobei eine wechselseitige Abhängigkeit dieser Parameter gegeben ist.

Auf die oben beschriebene Weise werden vorzugsweise Langlauf- oder Kinderski hergestellt.

Beispiel 1

343 Gew.T. Semiprepolymere aus Tripropylenglykol und 4,4'-Diphenylmethandisocyanat NCO-Gehalt 23%
69 Gew.T. Polyether Triol (OHZ 550)
16,7 Gew.T. Mischester aus 0,7 Mol. Phthalsäureanhydrid, 0,3 mol Adipinsäure, 0,5 mol Trimethylolpropan, 1,5 mol Diethylenglykol (OHZ 370)
11 Gew.T. Ethylenglykol (OHZ 1806)
1 Gew.T. Wasser
0,5 Gew.T. Tetramethyltetramethylen-diamin
0,5 Gew.T. Polycat R₄₁ (Fa. Abbot)
1 Gew.T. Methylsilikonöl
0,3 Gew.T. H₃PO₄ (85%)
Dichte freigeschäumt: 179 kg/m³
Polyol-Gemisch OH Zahl: 640
Isocyanat Kennzahl: 150

Es wurde ein Block mit einer Schaumhöhe von ca. 12 cm hergestellt.

Aus diesem Schaumstoffblock wurde ein quaderförmiger Teil mit folgenden Abmessungen herausgeschnitten:
Länge 2100 mm, Breite 60 mm, Dicke 30 mm. Die Rohdicke des Blocks beträgt 155 kg/m³. Dieser Zuschnitt wurde in einem Heizschrank während 4 min auf 180°C erhitzt und anschließend sofort in einem auf 30°C temperierten Prägewerkzeug mit einem spezifischen Druck von 7 bar zu einem doppelkeilförmigen Skikern gepreßt. Die Preßzeit betrug 2 min. Nach dem Umformen betrug die Dichte in der Mitte des Schaumkörpers 220 kg/m³ am Ende und bei der Skischaukel 550 kg/m³.

In eine beheizbare Skiform wurden nacheinander folgende Materialien gelegt:

eine PE-Laufläche mit einer Dicke von 1,1 mm bestehend aus einem hochmolekularen HDPE (MG 500 000), ein Epoxidharzprepreg, bestehend aus Glasfaserverwings (600 g/m²) und einem Epoxidharzgehalt von 295 g/m², der oben hergestellte Schaumkern, ein Epoxidharzprepreg, bestehend aus Glasfaserverwings mit einem Faseranteil von 600 g/m², versehen mit einer Dekoroberfläche auf Basis Zellulosefaser mit einem Flächengewicht von 160 g/m² und einem Epoxidharzgehalt von 340

g/m². Die Teile wurden bei 100°C verpreßt, die Preßzeit betrug 15 min, der Preßdruck 7 bar.

Beispiel 2

Ein Schaumstoffkern hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, wurde mit einem Glasgewebsprepreg auf Epoxidharzbasis auf allen Seiten ummantelt. Der Glasgehalt des Prepregs betrug 390 g/m², der Harzgehalt 294 g/m². In die Preßform wurde der Reihe nach eine PE-Skilauffläche, bestehend aus höchstmolekularem HDPE (MG 3 500 000) mit einer Dicke von 1,2 mm, ein Prepreg bestehend aus Glasfaserverwings (600 g/m²) und einem Epoxidharzgehalt von 295 g/m², der mit Prepreg ummantelte Schaumstoffkern, ein Glasfasergelegeprepreg bestehend aus einem Glasfasergelege mit 520 g/m², einem Glasfaservlies mit 30 g/m² und einem Epoxidharzgehalt von 370 g/m², eingelegt.

Die Aushärtung der Prepregs und Herstellung des Verbundkörpers wurde bei 120°C durchgeführt, die Preßzeit betrug 15 min, der Preßdruck 7 bar.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Ski, bestehend aus einem doppelkeilförmigen Kern aus einem Urethan- und/oder Isocyanatgruppen enthaltenden Schaumstoff und mindestens zwei darüber und darunterliegenden Schichten, wie einem Ober- und einem Untergut aus mit Verstärkungsfasern verstärktem Kunststoff, sowie einem Deck- und Laufbelag, wobei der Kern mit diesen Schichten zu einem fertigen Ski verpreßt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zunächst für ein Kern ein warmverformbarer Schaumstoffblock, dessen Abmessungen etwa der Skilänge, der Skibreite und der maximalen Skihöhe entsprechen, auf eine Temperatur von 150–190°C erwärmt wird, daß dieser Schaumstoffblock in einer kalten oder etwa 30°C temperierten Form, deren Hohlraum der fertigen Skiform entspricht, zu dem doppelkeilförmigen Skikern verpreßt wird, wobei die für den Obertur vorgesehenen Verstärkungsfasern in unausgehärteten Zustand als Prepreg in die Skiform eingelegt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man den doppelkeilförmigen Skikern zusätzlich mit einem Prepreg umwickelt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verstärkungsfasern Glasfasern in unausgehärtetem Zustand eingesetzt werden.
4. Ski, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kern aus einem Isocyanatgruppen enthaltenden Schaumstoffblock besteht.